

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑬ 公開特許公報 (A)

昭55-71797

⑮ Int. Cl.³
C 11 C 3/10

識別記号

庁内整理番号
7009-4H

⑬ 公開 昭和55年(1980)5月30日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 12 頁)

⑭ カカオバター代用脂の製造法

⑯ 特 願 昭53-144736

⑯ 出 願 昭53(1978)11月21日

⑯ 発 明 者 松尾高明

大阪府泉南郡熊取町久保976

⑯ 発 明 者 沢村紀夫

大阪府泉南郡熊取町五門28-10

⑯ 発 明 者 橋本征雄

岸和田市東ヶ丘805-399

⑯ 発 明 者 橋田度

大阪市旭区生江3丁目7-16

⑯ 出 願 人 不二製油株式会社

大阪府南区八幡町6番1

⑯ 代 理 人 弁理士 門脇清

明 細 書

1. 発明の名称

カカオバター代用脂の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 2位にオレイン酸を多く含有する \rightarrow グラセライド油脂と脂肪族をトリグリセライドの1,3位に対して特異性を有するリパーゼ酵素を用いてエステル交換反応を行わせるに当り、脂肪族としてステアリン酸及びノ又はパルミチン酸の低級アルコールエステルを用い、更に反応系に存在する水分を0.10重量%以下とすることを特徴とする高反応率で、副生成物の少ないカカオバター代用脂の製造法。

(2) 2位にオレイン酸を多く含有する \rightarrow グラセライド油脂が、パーム油、オリーブ油、シア脂、イソパロ、ポルネタロー脂、サト脂、マラバ脂及びノ又はこれらの分別脂である特許請求の範囲第(1)項記載の製造法。

(3) トリグリセライドの1,3位に対して特異性を有するリパーゼ酵素がリゾス系リパーゼ、

アスペルギルス系リパーゼ、ムコール系リパーゼ、パンチレアチリパーゼ及び米ヌカリパーゼである特許請求の範囲第(1)項記載の製造法。

(4) トリグリセライドの1,3位に対して特異性を有するリパーゼ酵素がリゾプス・ムベウス系リパーゼ、リゾプス・ジ・ボニス系リパーゼ、ムコール・ジ・ニコス系リパーゼ、アスペルギルス・ニガールのリパーゼである特許請求の範囲第(1)項記載の製造法。

(5) リパーゼ酵素を反応系に対して、0.1~10重量%添加接触させる特許請求の範囲第(1)項記載の製造方法。

(6) ステアリン酸の低級アルコールエステルがステアリン酸メチル、ステアリン酸エチル、ステアリン酸プロピル及びステアリン酸ブチルである特許請求の範囲第(1)項記載の製造法。

(7) パルミチン酸の低級アルコールエステルがパルミチン酸メチル、パルミチン酸エチル、パルミチン酸プロピル及びパルミチン酸ブチルである特許請求の範囲第(1)項記載の製造法。

(8) ステアリン酸及び又はパルミチン酸の低級アルコールエステルを→グリセライド油酸の重量に対して0.2～5重量配合する特殊精製の方法(4)項記載の製造法。

(9) 水分が0.005～0.10重量%である特殊精製の範囲(4)項記載の製造法。

3. 発明の詳細を説明

本発明はカオパター代用脂の製造に関し、特に2位にオレイン酸を多く含有する→グリセライド油酸と脂肪族をトリグリセライドの1,3位に2対し特性を有するリパーゼ酵素を用いてエステル交換反応を行わせるに當り、脂肪族としてステアリン酸及び又はパルミチン酸の低級アルコールエステルを用い、更に水分の存在を反応系に対して0.10重量%以下とする、副生成物の少い、反応収率の優れたカオパター代用脂の製造法に関する。

従来、油酸の特性を改良する方法の一つとして、アルカリ金属、アルカリ金属アルコキシド及びアルカリ金属水酸化物等を触媒として

用いて、他の脂肪族或は脂肪族とエステル交換する方法が行われている。又、アルカリ金属系の触媒に代えて、リパーゼ酵素を用いる方法も提案されている。リパーゼ酵素を触媒として用いる場合、→グリセライド油酸に対する成る應のリパーゼ酵素の特性性を利用して、トリグリセライドの任意の位置に結合する脂肪族基を選択することが可能であり、即ち、選択的なエステル交換反応を行い得るため、望ましい形乃至は特性を有するトリグリセライド油酸をエステル交換により得ることができる利点がある。

ここで、これらのエステル交換反応はトリグリセライドを→グリセライド、モノグリセライド或はグリセリンと脂肪族に加水分解する反応と加水分解物等を再びトリグリセライド等に合成する合成反応との可逆反応であり、反応系中に水が存在すると反応系の平衡は加水分解を促進する方向に移動する。→反応温度を上昇させるために反応系中に成る程度の水分が存在するが、この水分の存在は逆反応

脂肪族及びトリグリセライド等の副生成物を多量に生成し、それに伴って反応収率を低下させて好ましくなかった。

一方、本発明の目的物であるカオパター代用脂を製造する場合、製造される→グリセライド油酸が1,3-ジステアリン酸-2-オレイン及び1-パルミチン酸-2-オレイン-3-ステアリンを主体(以下、単に1,3-ジステアリン-2-オレイン等という)とする油酸を得ることが好ましく、熱油酸を得るためには、例えば、2位にオレイン酸含有の高い油酸とステアリン酸との選択的エステル交換反応が行われていた。この反応に於いて、ステアリン酸は融点が約70℃と高く、リパーゼ酵素が活性を保持する温度では通常、ステアリン酸は固体であり、リパーゼ酵素による油酸とステアリン酸とのエステル交換反応に於いては、用いられる油酸に溶解する少量のステアリン酸以外は直接反応に寄与しない。生成物にステアリン酸の導入量を多くする目的で多量のステアリン酸を反応系に添加したと

るで、使用する油酸に溶解しない大部分のステアリン酸は固体状態になり、それらのステアリン酸はあたかも、反応系から析出した形で安定な状態となって系中にとどまり、反応には直接関与しない。ここでエステル交換に使用されたステアリン酸に代り、固形のステアリン酸が反応系中に溶解してくるものであるが、この溶解量として、ステアリン酸により置換された→グリセライド油酸の他の脂肪族基の溶解で制限を受けて少く、更に溶解しているステアリン酸に対する他の脂肪族の比率が極めて大きくなるため、合成反応に使用される脂肪族はステアリン酸だけでなく、置換された他の脂肪族も合成に関与し、結局、エステル交換された油酸中のステアリン酸含量を大幅に上昇することは不可能となる。又、脂肪族としてパルミチン酸又はパルミチン酸とステアリン酸の混合物を用いた場合でも、性は同様に結果となる。

この様な場合、通常リパーゼ酵素に不活性な溶剤、例えば、n-ヘキサン等を用いて使用する

特開昭55-71797(3)

特開昭55-71797(3)

油層及び脂肪層を溶解状態としてエステル交換反応を行わせている。しかし、溶剤を用いるエステル交換反応は主として揮発性の溶剤が使用されるため、その反応設備は密閉系となり、それによつて膨大な設備費を必要とすること及び溶剤は反応生成物から分離回収せねばならず、回収により製品のコストを上昇させていた。

本発明は、従来のリパーゼ酵素を用い油層のエステル交換反応に於いて、特にカカオバター代用脂として優れる1,3-ジステアロ-2-オレイン等を主体とする油層を得るエステル交換反応で、2位にオレイン酸を多く含有する→
グリセリド油層とステアリン酸及びノ又はパルミチン酸のエステル交換反応における副生成物の生成を抑え、高収率を目的とする反応生成物を得る方法を提供するものである。

即ち、2位にオレイン酸を多く含有する→
グリセリド油層とステアリン酸及びノ又はパルミチン酸をトリグリセリドの1,3位に対して特異性を有するリパーゼ酵素を用いてエス

ル交換反応を行うに際し、脂肪層としてステアリン酸及びノ又はパルミチン酸の低級アルコールエステルを用い、更に反応系中の水分の存在を0.10重量%以下とすることにより副生するジグリセリド及び遊離脂肪層の生成量を減少し、しかも高収率収率でカカオバター代用脂として優れる1,3-ジステアロ-2-オレイン等を主体とする油層を製造する方法である。

ここで、本発明でいう反応収率は、エステル交換反応を行う→グリセリド油層中の1,3-ジステアロ-2-オレイン及びノ又はパルミチン酸の合計含有率に對して、エステル交換反応後の含有率の増加率を意味し、
エステル交換反応後のグリセリド油層中の含有率1,3-ジステアロ-2-オレイン及びノ又はパルミチン酸の合計含有率の増加率を意味する。

従来、カの反応に用いられたステアリン酸及びノ又はパルミチン酸は融点が高く、多くの場合、溶剤を用いることを必須としていた。こ

- 7 -

- 8 -

れに對し、本発明で用いるステアリン酸及びノ又はパルミチン酸の低級アルコールエステルは、融点が低く、リパーゼ酵素が活性を示す温度範囲に於いて、用いられる油層に良く溶解し、実質的に溶剤を必要としない。従つて、反応終了後の溶剤の回収は必要なく、更にはステアリン酸又はパルミチン酸に較べ、ステアリン酸又はパルミチン酸の低級アルコールエステルはエステル交換反応に對する反応性が高く極めて優れた反応収率を得る。しかも、反応終了後の油層に溶解するステアリン酸及びノ又はパルミチン酸の低級アルコールエステル及び油層から遊離した他の脂肪層の低級アルコールエステルは、従来に於けるステアリン酸及びノ又はパルミチン酸及び他の遊離脂肪層よりも融点及び沸点が共に低く、水蒸気蒸留等での脂肪層の分離回収を極めて容易にしている。

本発明はエステル交換反応に於いて、主の特性で従来のステアリン酸及びノ又はパルミチン酸を用いる方法より優れるステアリン酸及び

ノ又はパルミチン酸の低級アルコールエステルを用い、更に反応系に存在する水分含有量を0.10重量%以下とすることにより、反応系に於ける加水分解反応促進を抑える。前述する如く、エステル交換反応は加水分解反応とエステル合成反応との可逆反応である。そのため反応系に水分が存在すると、水分は加水分解反応に促進され、可逆反応の平衡に於いて、リグリセリド及び遊離脂肪層等の加水分解物の存在量を多くする。従つて、これらの副生成物の量を極力抑えるために水分の含有量を減少させる必要があつた。ところが、リパーゼ酵素に活性を付与するため、或る程度の水の存在を必要とし、多くの場合、副生成物の増加は日をつむり、反応系に極微細の水を加する方法が採用されてゐた。本発明ではこの問題をエステル交換反応に對して、反応性の高いステアリン酸及びノ又はパルミチン酸の低級アルコールエステルを用いるため、従来のリパーゼ酵素を用いるエステル交換反応に比較して極端に水分含有量を低

- 9 -

- 10 -

下させることが可能となり、自記する如く反応系に対して0.18重量%以下の水分存在で高い反応収率を得ることを可能とした。本発明は、この様に水分を極微量に低下させることが可能であり、従つて多量の水分の存在による副生成物の増加の弊害は全くない。ここで、反応系中の水分が0.18重量%以上とすると副生成物の生成量が多くなり過ぎ、多量のジグリセライドの除去は困難である。特に0.18重量%以下の場合には、反応生成物から脂肪酸及び脂肪酸の低級アルコールエステルを除去する程度の精製で、更に残存するジグリセライドの量はカオバター代用剤として用いても支障のないほど程度以下であることが多く好ましい結果を得る。しかしながら、一般的には0.005重量%以下の場合には、ステアリン酸又はパルミチン酸に較べ反応性が高いステアリン酸又はパルミチン酸の低級アルコールエステルを用いるといふよりも、リパーゼ酵素に充分な活性を付与することができず反応速度が上からないので、工業的には0.005重

量%以上の水分の存在下で反応を行うことが多

い。本発明で用いる2位にオレイン酸を多く含むグリセリド油類としてはバーム油、オリーブ油、シア脂、イリッペ脂、ガムオキロー脂、チル脂及びノ又はこれらの分別脂等であり、ステアリン酸の低級アルコールエステルとしてはステアリン酸メチル、ステアリン酸エチル、ステアリン酸プロピル及びステアリン酸ブチルが好ましく、パルミチン酸の低級アルコールエステルとしてはパルミチン酸メチル、パルミチン酸エチル、パルミチン酸プロピル及びパルミチン酸ブチルを用いるのが好ましい。本発明の目的物であるカオバター代用剤を生成する場合、上記グリセリド油類に対して通常0.2〜0.8重量倍のステアリン酸及びノ又はパルミチン酸の低級アルコールエステルを混合する。このときステアリン酸の低級アルコールエステルとパルミチン酸の低級アルコールエステルとの混合率は、用いられるグリセリド油

図の1,3位の脂肪酸残基の組成により決定される。例えば、グリセリド油類中の1,3位のステアリン酸残基がパルミチン酸残基に較べ少ないときは、實質的にステアリン酸の低級アルコールを主体に配合され、逆に1,3位のステアリン酸残基が多いときはパルミチン酸の低級アルコールエステルを主体に配合する。ステアリン酸及びノ又はパルミチン酸の低級アルコールエステルが脂肪酸に対して0.2重量倍以下の場合には、カオバター代用剤として必要な1,3-ジステアロ-2-オレイン等の含量を充分に増加し得ないことがある。又、カオバター代用剤として必要な1,3-ジステアロ-2-オレイン等を含むためには油類に対して約5重量倍のステアリン酸及びノ又はパルミチン酸の低級アルコールエステルが存在すれば充分であるが、反応時間の短縮等を目的とする場合、5重量倍以上存在してもよい。

更に、本発明で用いるリパーゼ酵素は公知のトリグリセライドの1,3位に対して特異性を有

する酵素であつてもよい。例えば、リゾス系リパーゼ、アスペルギルス系リパーゼ、ムコール系リパーゼ、パンクレアチカリパーゼ及び米カビリパーゼ等が好ましく、特にリゾス・ニベウスリパーゼ、ムコール・ジャコバリパーゼ及びアスペルギルス・ムコーのリパーゼが好ましい。これらの酵素は単独で反応系へ添加することによりエステル交換反応を行わせることも可能であるが、通常はタイソウ土、アルミナ、活性炭等の公知の支持体に吸着させて用いる。支持体に吸着させる場合、反応系の含有水分を支持体に集中する形を取ることで、水分はリパーゼの活性化に主として関与し、副生成物の生成が促されるので好ましい。本発明ではこれらのリパーゼ酵素を反応系に対して、通常0.1〜10重量%程度添加量とせ、該酵素が活性を有し比較的安定である20〜60℃の温度範囲でエステル交換反応を行わしめる。新様にして、本発明はカオバター代用剤として便れる1,3-ジステアロ-2-オレイン等

の含有量の高い油脂をエステル交換により得るに關し、従来のステアリン酸及びノ又はパルミチン酸を用いる方法では不可能であつた。因生成物の少ない条件下で高反応性を得る方法を可能とし、更に用いるステアリン酸及びノ又はパルミチン酸の低級アルコールエステルは溶剤を必ずしも必要としなだけで、反応生成物からそれらを分離除去することも極めて容易とするものである。

以下、実施例により本発明を説明する。

実施例 1

2 位にオレイン酸を含有するトリグリセリドが全トリグリセリドに對して 84.4 重量 % であり、更にトリグリセリドを 4.1 重量 %、1-パルミト-2-オレオ-3-ステアリンと 1,3-ジステアロ-2-オレインの合計が 11.5 重量 % であるバーム分別油を真空加熱脱色して 500 g 採取し、一方市販のステアリン酸メタル (89 g のステアリン酸メタル及び約 11 g のパルミチン酸メタルを含有する) を同様に脱色し、500 g

特開第 55-71797 (S)
採取して前記バーム分別油に混合する。混合物の水分含有率は 0.02 重量 % であつた。この混合物にリゾブス・ニベウスのリバーシ酵素 17 g を添加させた粉未状セライト酵素製材 (ケイソウ土系支持体、水分 2 %) 50 g を添加分散させ、40℃ にて 200 r.p.m. の回転で攪拌しながら 72 時間反応を行わせ、反応後、蒸から酵素が吸着したセライト酵素製材を濾別した。得られたエステル交換反応組成物に水蒸気を吹き込み、170℃ に加熱し、1 mmHg の真空に保ちながら水蒸気減圧によつて、遊離の脂肪酸及び脂肪酸メタルエステル類を除去し、475 g の反応生成物を得た。得られた反応生成物はトリグリセリド 93.7 %、ジグリセリドを 6.3 % 含有し、更にトリグリセリドはトリ飽和脂肪酸グリセリド 8.4 %、ジ飽和モノ不飽和脂肪酸グリセリド 74.6 % 及びその他のトリグリセリド 14.6 % 含有し、ジ飽和モノ不飽和脂肪酸グリセリド中には 1,3-ジパルミト-2-オレイン 20.9 %、1-パルミト-2-オレオ-3-ステアリン

- 15 -

- 16 -

40.0 %、1,3-ジステアロ-2-オレイン 59.2 % 及び他のジ飽和モノ不飽和脂肪酸グリセリド 1.1 % 含有していた。

天然のカカオ脂には 1,3-ジステアロ-2-オレイン及び 1-パルミト-2-オレオ-3-ステアリンの合計が約 60 % 含有するが、本実施例で得たその含有率 (反応収率) は 58.1 % であり、天然カカオ脂によく類似するものであつた。

実施例 2

実施例 1 で得た油脂 400 g をヘキサンを用いて溶剤分して、高融点部 32 g 低融点部 347 g を得た。この低融点部を常法に従つて脱色、脱臭精製し、トリグリセリドの組成分析を行つたところ第 1 表の結果を得た。比較のため、カカオ脂の組成の分析も行つた。

第 1 表

測定項目	油脂	
	油	本発明の油脂
油脂組成	トリグリセリド	93.0 - 96.2
	ジグリセリド	5.0 - 3.8
トリグリセリドの組成	トリ飽和	1.5 - 1.0
	ジ飽和モノ不飽和	83.2 - 82.0
	モノ飽和ジ不飽和	13.0 - 15.2
	トリ不飽和	2.3 - 1.8
ジ飽和モノ不飽和の組成	2 位不飽和	98.1 - 100
	2 位飽和	1.9 - 0
1,3 飽和-2 不飽和の組成	5% O 2%	30.1 - 34.3
	5% O P	49.3 - 49.0
	P O P	19.6 - 16.2
	その他	1.3 - 0.4

※ 表中 O: ステアリン酸 P: オレイン酸

2: パルミチン酸

この本発明の油脂はカカオ脂に極めてよく類似するトリグリセリド組成を示した。この油脂を用いて常法によりチョコレートを作成したところ、耐熱性、口溶け性、スナップ性

- 17 -

- 18 -

及び耐ブルー性に於いて、カカオ脂を用いたものに較べたなら遜色はなかつた。

実験例 3

サル分分別の低融点区分(ジグリセリド5.3%, 1-パルミト-2-オレオ-3-ステアリン及び1,3-ステアロ-2-オレインの合計含量14.6%) 20g及びステアリン酸メチルエステル10g、パルミチン酸メチルエステル10gを各々真空乾燥後採取し混合した。混合物の水分含有率は0.02重量%であつた。一方、ムコール・ジャコニカスのリパーゼ0.8gを乾燥させたセライト触媒材料(水分含有率3重量%) 2gを作成し、上記混合物中へ添加分散させ、45℃にて200 r.p.m.の回転で攪拌しながら72時間反応を行つた。得られたエステル交換反応生成物を減圧濾過し、セライト触媒材料を除去後、水蒸気吹き込み、170℃に加熱し、1 mm Hgの真空に保ちながら水蒸気蒸留して遊離の脂肪酸及び脂肪酸のメチルエステル類を除去したところ19.6gの反応生成物を得た。この反応生成

特開第55-7173(6)

物はトリグリセリド92.2%及びジグリセリド約7.8%を含有し、更にトリグリセリド中の1-パルミト-2-オレオ-3-ステアリン及び1,3-ジステアロ-2-オレインの合計含有量は反応生成物に対して43.9%であつた。この反応生成物のトリグリセリド組成は分別することにより、カカオバター代用脂として充分用い得るものであつた。

実験例 4

バーナム中間区分20g^{2.5}ステアリン酸メチルエステル(パルミチン酸メチルエステル11%含有)を12g、20g及び40gを各々真空乾燥して後採取し、該油と酸エステルを混合し各々水分含有率0.02%の混合物を得た。これらの混合物に実験例3と同様に得たセライト触媒材料を各々1.6g、2g及び3g添加し、各々45℃にて200 r.p.m.の回転で攪拌しながらエステル交換反応を行つた。得られた反応物を実験例3と同様に水蒸気蒸留し、各々のトリグリセリド組成を分析したところ第3表の如くであつた。

- 19 -

第 2 表

測定項目	トリグリセリド組成	トリグリセリド中(%) 炭	
		5% OSt + 5% OSt	P O P
バーナム中間区分		16.8	47.3
脂肪酸メチルエステル類の添加量	12g	53.3	24.3
	20g	60.9	18.3
	40g	68.3	12.9

※ OSt、O及びPは第1表に準ずる。

各エステル交換反応はカカオバター代用脂として通ずるトリグリセリド組成であつた。

比較例

バーナム中間区分(ジグリセリド5.0%, 1-パルミト-2-オレオ-3-ステアリンと1,3-ジステアロ-2-オレインの合計含有量15.4%)及びステアリン酸メチル(パルミチン酸メチル11%含有)を各々真空乾燥後、各々等重量比で配合した混合物を得た。該混合物は水分含有率が0.02%であつた。一方、ムコール・ジャコニカスのリパーゼ0.8gをセライトに乾燥させ、水分含有率1.6重量%のセライト触媒

材料20gを得る。

前記混合物を各々40g採取し、各々0.04g及び0.06gの水を添加し均一分散させた後、前記セライト触媒材料を各々2g添加分散させ45℃にて200 r.p.m.の回転で攪拌しながら72時間エステル交換反応させた。反応生成物を実験例3と同様に水蒸気蒸留しそのグリセリド組成を分析した。比較のため、水を添加せずに同様にエステル交換反応させ、水蒸気蒸留したものの分析結果と併せて第3表に示す。

第 3 表

測定項目	ジグリセリド	5% OSt + 5% OSt
水添加量		
0.04 g	12.9 %	54.3 %
0.06 g	18.0 %	54.0 %
添加なし	8.8 %	58.1 %

混合物の水分
0.20 %
0.28 %
0.10 %

- 22 -

- 21 -

案P、Q及びRは第1表に準ずる。
反応系中の水分が増加するとグリセライドの生成量が増加し、カカオバター代用脂として用いるに好ましくない結果となつた。

出願人 不二製油株式会社
代理人 門 脇 清

特開昭55-71797(7)

特 許 明 細 書 (自他)

昭和55年 2月20日

特許庁長官 用 原 雄 監 事
1. 事件の要旨

昭和53年 特許第 第144736 号

2. 発明の名称
カカオバター代用脂の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市東区八幡町8番1

名 称 不二製油株式会社

代表者 西 村 敏太郎

4. 代 理 人

大阪市淀川区東三国ノ丁目32番ノ2号(〒532)

リビース新館室606号

(4294) 弁護士 門 脇

電話 06-395-2714

5. 補正により増加する発明の点

6. 補正の対象 明細書全文

7. 補正の内容 別紙の通り

- 23 -

訂 正 明 細 書

1. 発明の名称

カカオバター代用脂の製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) 2位にオレイン酸を多く含有するグリセライド油類とステアリン酸及び又はパルミチン酸の低級アルコールエステルとをグリセライドの1、3位に対して特異性を有するリパーゼを用い、水分0.18重量%以下の反応系でエステル交換することを特徴とするカカオバター代用脂の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はカカオバター代用脂の製造に関し、2位にオレイン酸を多く含有するグリセライド油類とステアリン酸及び又はパルミチン酸の低級アルコールエステルとをグリセライドの1、3位に対して特異性を有するリパーゼを用い、水分0.18重量%以下の反応系でエステル交換することを骨子とする副生成物の少い、反応収率の優れたカカオバター代用脂の製造法に関

する。

従来、油脂の特性を改良する方法の一つとして、アルカリ金属、アルカリ金属アルコキシレート及びアルカリ金属水酸化物等を触媒としてエステル交換する方法が行われている。又、アルカリ金属の触媒に代えて、リパーゼを用いる方法も示唆されている(特開昭51-16887)。リパーゼの特異性を利用すれば、選択的なエステル交換反応が行え、いわゆる「ティラノー」のトリグリセライド油類を得ることが可能である。

ところで、リパーゼによるエステル交換反応はアルカリ金属系触媒を用いた場合と異なり、トリグリセライドをグリセライド、モノグリセライド又はグリセリンと脂肪酸に加水分解する反応及び加水分解物等再びトリグリセライド等に合成する反応との可逆反応の結果と考えられる。すなわちエステル交換反応系中には水が存在することが必要で、エステル交換反応の速度を向上させるには加水分解反応も速く進む

-1-

-2-

よう反応系中にある程度の水分が存在するのが良い。ところが、この水分の存在は遊離の脂肪酸及びグリセリド等の副生成物を多量に生成する欠点があり、従ってカカオバター代用脂を製造しようとしても、反応収率は低下し、またグリセリドを分離する技術が確立されない限り、カカオバター代用脂の品質として満足できる製品は得られないのである。

また、本発明の目的物であるカカオバター代用脂を製造しようとする場合、製造されるグリセリド油脂が1,3-ジステアロ-2-オレイン及び1-パルミト-2-オレオ-3-ステアリンを主体（以下、単に1,3-ジステアロ-2-オレイン等という）とする油脂を得ることが好ましく、該油脂を得るためには、2位にオレイン酸含有の高い油脂に必要な脂肪酸、例えばステアリン酸を導入しなければならないが、リパーゼが活性を保持する程度では通常ステアリン酸そのものは固体で融点が高く（約70℃）、原料油脂に溶解する少量のステアリン酸以外は

-3-

わせることは可能である。しかし、このような脂質は弾性であるため、その反応設備は閉鎖系となり、それによつて膨大な設備費を必要とすること及び原料は反応生成物から分離回収せねばならず、必然的にコストを上昇させざるを得ない。

本発明は、リパーゼを用い油脂をエステル交換するに於いて、副生成物の生成を抑え、高収率で真にカカオバター代用脂として優れた反応生成物を得る方法を提供するものである。

即ち、2位にオレイン酸を多く含有するグリセリド油脂とステアリン酸及び／又はパルミチン酸の低級アルコールエステルとグリセリドの1,3位に対して特異性を有するリパーゼを用い、水分0.18重量%以下の反応系でエステル交換することにより、グリセリド及び遊離脂肪酸の副生成物を減少し、しかも高反応収率でカカオバター代用脂として優れた1,3-ジステアロ-2-オレイン等を主体とする油脂を製造する方法である。

-5-

直接反応に寄与しない。もちろん、生成物にステアリン酸の導入量を多くする目的で多量にステアリン酸を反応系に添加したところで、事情は同様である。また、エステル交換に置かれたステアリン酸に代り、固形ステアリン酸が反応系中に溶解してくる量も、ステアリン酸により置換されたグリセリド油脂中の他の脂肪酸類の溶解で制限を受けて少く、更に溶解しているステアリン酸に対する他の脂肪酸の比率も徐々に大きくなっていくため、合成反応に費される脂肪酸はステアリン酸だけでなく、置換された他の脂肪酸も合成に関与し、結局、エステル交換された油脂中のステアリン酸含量を大幅に上昇することは不可能であろう。又、脂肪酸としてパルミチン酸又はパルミチン酸とステアリン酸の混合物を用いた場合でも、はゞ同様となる。

この様な場合、リパーゼに不溶性な溶剤、例えばローヘキサン等を用いて使用する油脂及び脂肪酸を溶解状態としてエステル交換反応を行

-4-

従来、かかる反応に用いられたステアリン酸及び／又はパルミチン酸は融点が高く、多くの場合、溶剤を用いることを必要としていた。これに対し、本発明で用いるステアリン酸及び／又はパルミチン酸の低級アルコールエステルは、融点が低く、リパーゼが活性を示す温度範囲に於いて、用いられる油脂に良く溶解し、実質的に溶剤を必要としない。更にステアリン酸又はパルミチン酸に比べステアリン酸又はパルミチン酸の低級アルコールエステルはエステル交換反応に対する反応性が高く極めて優れた反応収率を得る。しかも、反応終了後の系に残存するステアリン酸及び／又はパルミチン酸の低級アルコールエステル及び油脂中から遊離した他の脂肪酸の低級アルコールエステルは、従来法に於けるステアリン酸及び／又はパルミチン酸及び他の遊離脂肪酸よりも融点及び沸点が共に低く、水蒸気蒸留等での脂肪酸類の分離回収を極めて容易にしている。

本発明はエステル交換反応に於いて、ステア

-6-

リン酸及び/又はパルミチン酸の低級アルコールエステルを用いるとともに、更に反応系に存在する水分含有量を0.18重量%以下とす点が最も特徴的である。前述する如く、エステル交換反応は加水分解反応とエステル合成反応との可逆反応の結果であると考えられるため、従来従る程度の水の存在を必要とし、副生成物の増加には目をつむり、反応系に積極的に水を添加する方法が採用されていた。本発明ではこの様なエステル交換反応に対して、反応性の高いステアリン酸及び/又はパルミチン酸の低級アルコールエステルを用いるため、従来のリパーゼを用いるエステル交換反応に比較して極端に水分含有量を低下させることが可能となり、反応系中0.18重量%以下の水分でも高い反応率を得ることを可能としたのである。本発明は、この様に水分を極端に低下させることが可能であり、従って多量の水分の存在による副生成物の増加の弊害は全くない。こゝで、反応系中の水分が0.18重量%を超えると副生成物の生成量が多

-7-

くなり過ぎ、多量のグリセリドの除去は困難なため、カオバター代用脂として良好な品質の製品が得られない。0.18重量%以下の水分の場合には、反応生成物から脂肪酸及び脂肪酸の低級アルコールエステルを除去する程度の精製で、更に残存するグリセリドの量はカオバター代用脂の原料として用いても支障のない約12%程度以下であることが多く好ましい結果を得る。一方水分が0.005重量%以下の場合には反応性が高いステアリン酸又はパルミチン酸の低級アルコールエステルを用いるといえども、リパーゼに充分な活性を付与することができず反応速度が上がらないので、工業的には少くとも0.005重量%以上の水分の存在下で反応を行うのがよく、また、一般に油脂中に含まれる水分が微量になればなる程度水が困難であるため、かなり金入りに脱水されるアルカリ金属脂肪酸塩を用いてのエステル交換原料中の水分(通常0.01%のオーダー)程度まで下なければ充分に目的を通ることが出来る。

-8-

本発明で用いる2位にオレイン酸を多く含むグリセリド油脂としてはパーム油、オリーブ油、シア油、リッパ脂、ボルネオタロー脂、サル脂、マラバ脂及び/又はこれらの分別脂等であり、ステアリン酸の低級アルコールエステルとしてはステアリン酸メチル、ステアリン酸エチル、ステアリン酸プロピル及びステアリン酸ブチルが好ましく、パルミチン酸の低級アルコールエステルとしてはパルミチン酸メチル、パルミチン酸エチル、パルミチン酸プロピル及びパルミチン酸ブチルを用いるのが好ましい。本発明の目的物であるカオバター代用脂を生産する場合、上記グリセリド油脂に対して通常0.2-5重量%のステアリン酸及び/又はパルミチン酸の低級アルコールエステルを混合する。このときステアリン酸の低級アルコールエステルとパルミチン酸の低級アルコールエステルとの混合率は、用いられるグリセリド油脂の1,3位の脂肪酸残基の組成により決定される。例えば、グリセリド油脂中の1,3位のス

テアリン酸残基がパルミチン酸残基に較べ少いときは、實質的にステアリン酸の低級アルコールを主体に配合され、逆に1,3位のステアリン酸残基が多いときはパルミチン酸の低級アルコールエステルを主体に配合する。ステアリン酸及び/又はパルミチン酸の低級アルコールエステルが該油脂に対して0.2重量%以下の場合には、カオバター代用脂として必要な1,3-ジステアロ-2-オレイン等の含量を充分に増加し得ないことがある。又、カオバター代用脂として必要な1,3-ジステアロ-2-オレイン等を生産させるためには油脂に対して約5重量%のステアリン酸及び/又はパルミチン酸の低級アルコールエステルが存在すれば充分であるが、反応時間の短縮等を目的とする場合、5重量%以上存在してもよい。

本発明で用いるリパーゼはトリグリセリドの1,3位に対して特異性を有するものであればどのような酵素であってもよい。公知のものとしては、例えば、リゾス系リパーゼ、アスベ

-9-

-10-

ルギルス系リパーゼ、ムコール系リパーゼ、パンクレアチックリパーゼ及び米ヌカリパーゼ等があげられ、特にリゾプス、ニベウスのリパーゼ、リゾプス、ジャポニカスのリパーゼ、ムコール、ジャポニカスのリパーゼ及びアスペルギルス、ニガエーのリパーゼが好ましい。これらの酵素は単独で反応系へ添加することによりエステル交換反応を行わせることも可能であるが、通常はケイソウ土、アルミナ、活性炭等を含む支持体に吸着させて用いるのがよい。支持体に吸着させる場合、反応系の含有水分を支持体に集中する形を取ることに、水分はリパーゼの活性化に主として関与し、副生成物の生成が促されるので好ましい。これらのリパーゼは市販製品程度の活性をもつものであれば反応系に対して、通常0.1～10重量%程度添加接触させるのがよく、該酵素が活性を有し比較的に安定である20～60℃の温度範囲でエステル交換反応を行わしめるようにする。

新規にして、本発明はカオパター代用脂と

-11-

ン酸メチルを含有する)を同様に乾燥し、500 ϕ 採取して前記パーム分別油に混合する。混合物の水分含有率は0.03重量%であった。この混合物にリゾプス、ニベウスのリパーゼ17 ϕ を吸着させた粉末状セライト疎業製剤(ケイソウ土系支持体、水分2%)50 ϕ を添加分散させ、40℃にて200 r.p.m.の回転で攪拌しながら72時間反応を行わせ、反応後、系から酵素が吸着したセライト疎業製剤を濾別した。得られたエステル交換反応生成物を水蒸気を吹き込み、170℃に加熱し、1mmHgの真空に保ちながら水蒸気蒸留によって、遊離の脂肪酸及び脂肪酸メチルエステル類を除去し、475 ϕ の反応生成物を得た。得られた反応生成物はトリグリセリド93.7%、ジグリセリドを6.3%含有し、更にトリグリセリドはトリ飽和脂肪酸グリセリド84%、ジ飽和モノ不飽和脂肪酸グリセリド7.8%及びその他のトリグリセリド14.8%含有し、ジ飽和モノ不飽和脂肪酸グリセリド中では1,3-ジパルミト-2-オレイン28.9%、1-

-12-

特開昭55-71797(10)

して得られる1,3-ジステアロ-2-オレイン等の含有量の高い油脂をエステル交換により得るに際し、ステアリン酸及び又はパルミチン酸そのものを用いる方法では不可能であつた副生成物の少ない条件下で高反応率を得る方法を可能とし、更に用いるステアリン酸及び又はパルミチン酸の低級アルコールエステルは溶剤を必ずしも必要としないだけでなく、反応生成物からそれらを分離除去することも極めて容易とするものである。

以下、実施例により本発明を説明する。

実施例1

2位にオレイン酸を含有するトリグリセリドが全トリグリセリドに対して84.4重量%であり、更にジグリセリドを4.1重量%、1-パルミト-2-オレオ-3-ステアリンと1,3-ジステアロ-2-オレインの合計が15.4重量%であるパーム分別油を真空中加熱乾燥して500 ϕ 採取し、一方市販のステアリン酸メチル(89%のステアリン酸メチル及び約11%のパルミチ

-12-

パルミト-2-オレオ-3-ステアリン48.8%、1,3-ジステアロ-2-オレイン28.2%及び他のジ飽和モノ不飽和脂肪酸グリセリド12.1%含有していた。

天然のカカオ脂には1,3-ジステアロ-2-オレイン及び1-パルミト-2-オレオ-3-ステアリンの合計で約60%含有するが、本実施例で得たその含有率は56.1%であり、天然カカオ脂によく類似するものであった。

実施例2

実施例1で得た油脂400 ϕ をローヘキサンを用いて溶剤分別して、高融点部53 ϕ 低融点部347 ϕ を得た。この低融点部を常法に従って脱色、脱臭精製し、グリセリドの組成分析を行ったところ第1次の結果を得た。比較のため、カカオ脂の組成の分析も行った。

-14-

第 1 表

測定項目	油脂	本発明の油脂	カカオ脂
油脂組成	トリグリセリド	95.0	96.2
	ジグリセリド	5.0	3.8
トリグリセリドの組成	トリ 飽 和	1.5	1.0
	ジ飽和モノ不飽和	83.2	82.0
	モノ飽和ジ不飽和	13.0	15.2
	トリ 不 飽 和	2.2	1.8
ジ飽和モノ不飽和の組成	2 位 不 飽 和	98.1	100
	2 位 飽 和	1.9	0
1,3 飽和-2 不飽和の組成	St O St	30.1	34.3
	St O P	49.2	49.0
"	P O P	19.8	16.2
	そ の 他	1.3	0.4

※表中 St: ステアリン酸 O: オレイン酸
P: パルミチン酸

この本発明の油脂はカカオ脂に極めて良く類似するトリグリセリド組成を示した。この油脂を用いて常法によりミルクチョコレートを作

-15-

ところ 15g の反応生成物を得た。この反応生成物はトリグリセリド 92.2% 及びジグリセリド 7.8% を含有し、更にトリグリセリド中の 1-パルミト-2-オレオ-3-ステアリン及び 1,3-ジステアロ-2-オレインの合計含有量は反応生成物に対して 43.7% であった。この反応生成物のトリグリセリド組成は分別することにより、カカオバター代用脂として充分利用得るものであった。

実施例 4

バーム油中間区分 20g ずつとステアリン酸エチルエステル (パルミチン酸エチルエステル 11% 含有) を 12g、20g 及び 40g を各々真空乾燥して後採取し、炭油と該エステルを混合し各々水分含有率 0.02% の混合物を得た。これらの混合物に実施例 3 と同様にして得たセライト酵素製剤を各々 1.6g、2g 及び 3g 添加し、各々 45℃ にて 200 r.p.m. の回転で攪拌しながらエステル交換反応を行った。得られた反応物を実施例 3 と同様 に水蒸気蒸留し、各々のトリグリセ

-17-

特開昭55-71797(11)

成したところ、耐熱性、口溶け性、スナップ性及び耐ブルーム性に於いて、カカオ脂を用いたものに較べてなら遜色はなかった。

実施例 5

セリン酸を分別して得た低融点区分 (ジグリセリド 53%、1-パルミト-2-オレオ-3-ステアリン及び 1,3-ステアロ-2-オレインの合計含量 146%) 20g 及びステアリン酸メチルエステル 10g をパルミチン酸メチルエステル 10g を各々真空乾燥後採取し混合した。混合物の水分含有率は 0.02 重量% であった。一方、ムコール・ジャバニカスのリバーゼ 0.2g を吸着させたセライト酵素製剤 (水分含有率 3 重量%) 2g を作成し、上記混合物中へ添加分散させ、45℃ にて 200 r.p.m. の回転で攪拌しながら 72 時間反応を行なった。得られたエステル交換反応生成物を減圧蒸留し、セライト酵素製剤を除去後、水蒸気を吹き込み、170℃ に加熱し、1mmHg の真空に保ちながら水蒸気蒸留して凝縮の脂肪酸及び脂肪酸のメチルエステル類を除去した

-16-

リド組成を分析したところ第 2 表の如くであった。

第 2 表

測定項目	トリグリセリド組成	トリグリセリド中 (%) *		
		St O St + P O St	P O P	
バーム油中間区分		16.2		87.3
脂肪酸エチルエステル の添加量	12g	53.6		24.3
	20g	60.9		18.3
	40g	66.3		12.9

* St、O 及び P は第 1 表に準ずる。

各エステル交換反応はカカオバター代用脂として適するトリグリセリド組成であった。

比較例

バーム油中間区分 (ジグリセリド 5.0%、1-パルミト-2-オレオ-3-ステアリンと 1,3-ジステアロ-2-オレインの合計含有量 15.4%) 及びステアリン酸メチル (パルミチン酸メチル 11% 含有) を各々真空乾燥して後、各々等重量ずつ配合した混合物を得た。該混合

-18-

物は水分含有率が0.02%であった。一方、ムコール・ジャバニカスのリパーゼ2gをセライトに吸着させ、水分含有率1.6重量%のセライト酵素製剤20gを得る。

前記混合物を各々40g採取し、各々に0.04g及び0.06gの水を加し均一分散させた後、前記セライト酵素製剤を各々2g添加分散させ45℃にて200r.p.m.の回転で攪拌しながら72時間エステル交換反応させた。反応組成物を実施例3と同様に水蒸気蒸留しそのグリセリド組成を分析した。比較のため、水を加えずに同様にエステル交換反応させ、水蒸気蒸留したものゝ分析結果と併せて第3表に示す。

第 3 表

測定項目 水添加量	グリセリド	POSt + St.OSt =
0.04 g	12.9%	54.5%
0.06 g	15.0%	54.0%
添加なし	8.8%	56.1%

- 19 -

特開昭55-71797(2)

系中の水分
0.20%
0.25%
0.10%

＊P.O及びStは第1表に準ずる。

反応系中の水分が増加するとグリセリドの生成量が増加し、カカオバター代用脂として用いるに好ましくない結果となった。

実施例5

実施例1と同様にパーム分別油とステアリン酸メチルとから水分含有率0.02重量%の混合物を開製した。これを基質としてリゾパス・ジャバニカス菌体内酵素(含水率20%)を添加分散させ、5日間40℃200r.p.mで攪拌を続け、反応生成物は実施例1と同様の処理で、酵素の識別と組成分析を行った(グリセリド含量62%)。

- 20 -